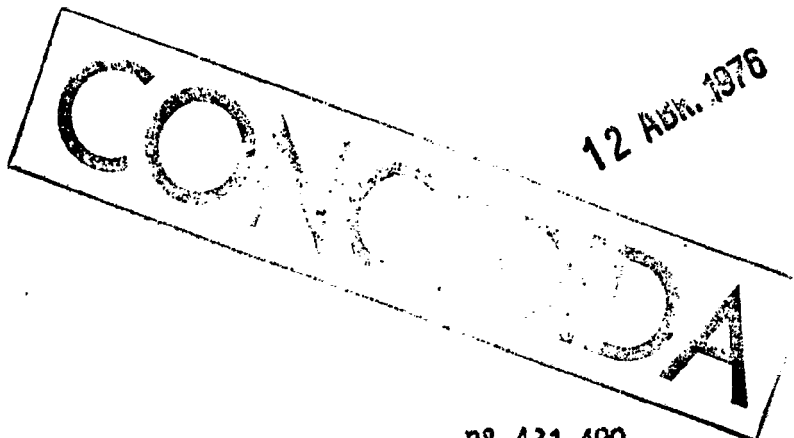


US Serial Nº 179.561  
Docket: 69-76A-SPA  
EX-GB-II



nº 431.490

**PATENTE DE INTRODUCCION**  
\*\*\*\*\*

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para España, sus te-  
rritorios y plazas de soberanía, a favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en Indepen-  
dence Mall West, Filadelfia, U.S.A., relativa  
a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES MODI-  
FICADAS DE HALURO DE POLIVINILO"

\*\*\*\*\*

Fuente de información: Patente norteamericana nº  
3.833.686 concedida el 3  
septiembre 1974.

**POOR  
QUALITY**

Int. Cl.:	CO8F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de composiciones que contienen poli(cloruro de vinilo) y un modificador para el poli(cloruro de vinilo) para mejorar sus características de tratamiento. -----

Las composiciones de poli(cloruro de vinilo) (PVC), en ausencia de plastificante o de agente coadyuvante del tratamiento, son difíciles de tratar para formar objetos homogéneos y útiles. Las composiciones son difíciles de fluidificar y los caldos resultantes son heterogéneos y "quesosos", teniendo poca resistencia en caliente y un bajo alargamiento. Los plastificantes eliminan muchos de estos problemas de tratamiento pero con una pérdida resultante de propiedades físicas del producto, particularmente de rigidez. -----

Se ha desarrollado una clase de polímeros, especialmente polímeros acrílicos, que mejoran las propiedades de tratamiento con poca o ninguna pérdida resultante de propiedades físicas. Así, los coadyuvantes o modificadores de tratamiento a base de copolímeros acrílicos, tales como copolímeros en una sola etapa de metacrilato de metilo y acrilatos de alquilo, mejoran la capacidad de laminación ("rolling

- bank<sup>m</sup>) y otras características de tratamiento de las composiciones de PVC durante el proceso de laminación y de extrusión. Los modificadores acrílicos proporcionan en general la óptima mejora de tratamiento cuando tienen características físicas, tales como temperatura de "vítreo", aproximadamente iguales a las de la resina PVC que se desea modificar,
5. dado que se han desarrollado modificadores relativamente más duros para el uso con las composiciones de PVC de peso molecular relativamente más alto. Sin embargo, estos polímeros acrílicos más duros no pueden dispersarse bien en las composiciones de PVC basadas en PVC de peso molecular relativamente bajo. Los modificadores acrílicos que contienen cantidades relativamente grandes de las unidades de acrilato de alquilo más blandas se dispersan más fácilmente en estas composiciones; sin embargo estos polímeros acrílicos más blandos pueden tener otros inconvenientes. Así, son difíciles de preparar -están caracterizados por bajas temperaturas mínimas de formación de película- y son difíciles de manipular durante su fabricación, por ejemplo durante los
10. procesos de aislamiento que incluyen el secado por pulverización. El secado por pulverización es un método industrialmente interesante de aislamiento puesto que es rápido y proporciona un producto final en forma finamente dividida y fácilmente dispersable en PVC. Estos polímeros más blandos
15. tienden a aglomerarse reduciendo así la eficacia de la dispersabilidad. Así, mientras algunos de los copolímeros acrílicos más blandos ofrecen de algún modo características mejoradas de tratamiento, sus inconvenientes desplazan en cier
- 20.
- 25.

to grado a sus ventajas. - - - - -

Algunos polimeros acrílicos son también útiles como modificadores de la resistencia al impacto en las resinas PVC. La mejora de la resistencia al impacto impartida por la inclusión de estos modificadores deriva de su cantidad relativamente grande de porción blanda y elastomérica de polímero de acrilato de alquilo. Así, cuando se fija una fase dura a estos modificadores elastoméricos de la resistencia al impacto, se halla presente en una proporción relativamente pequeña respecto a la cantidad del elastómero a fin de poder añadir la mínima cantidad posible de modificador para obtener la mayor resistencia al impacto. De manera general, estos modificadores de la resistencia al impacto perjudican o sólo mejoran ligeramente las características de tratamiento de la resina de PVC. - - - - -

5.

10.

15.

La presente invención proporciona medios para mejorar las características de tratamiento y físicas de los modificadores acrílicos, al tiempo que para mejorar las características de tratamiento y/o las propiedades físicas de las mezclas de modificadores acrílicos en resinas PVC. Además, los modificadores utilizados según la invención son fáciles de fabricar. Los pesos moleculares de los modificadores acrílicos pueden controlarse fácilmente y los modificadores pueden prepararse por polimerización en emulsión con alto contenido de sólidos. Además, los modificadores acrílicos pueden tener una superior temperatura mínima de formación de película y pueden aislarse de la emulsión utilizando

20.

25.

técnicas normales de secado por atomización. Pueden prepararse modificadores acrílicos según esta invención que no se aglomeran incluso a condiciones de almacenaje a alta temperatura. - - - - -

5. Los modificadores acrílicos utilizados en las composiciones preparadas según la invención pueden proporcionar un buen equilibrio de propiedades, tanto en sí mismos como en las composiciones que los contienen. Por ejemplo, los modificadores solos pueden tener buenas características de mezclado, aglomeración y/o dispersión y propiedades de buen desprendimiento de la laminadora y pueden producirse composiciones que los contengan con buenas características de fractura del caldo, viscosidad del caldo y/o hinchamiento en matriz así como capaces de proporcionar productos finales de características deseables de claridad y olor. - -
- 10.
- 15.

- Las expresiones "moldeo" o "conformación" tal como se utilizan en toda la memoria se refieren a la amplia clase de procesos de conformación por moldeo, tales como inyección, extrusión, calandrado, insuflado de película y otros procesos de moldeo o conformación. - - - - -
- 20.

- Otra ventaja adicional de la presente invención es que los modificadores acrílicos son componentes útiles para espumas rígidas o flexibles de PVC. Los modificadores actúan para fomentar la mejor calidad superficial y la menor densidad de la espuma. Para espumas extrudidas o moldeadas por inyección, se logran mejores velocidades de producción
- 25.

con el uso de estos modificadores acrílicos. - - - - -

- Según la invención se provee una composición modificada de poli(haluro de vinilo) ( o "haluro de polivinilo") que comprende de 70 a 99 por ciento en peso de un polímero
5. que comprende más de 50 por ciento en peso de unidades de haluro de vinilo y de 1,0 a 30 por ciento en peso de un polímero heterogéneo producido secuencialmente que comprende de 1 a 30 por ciento en peso de (A) una primera etapa relativamente blanda que contiene de 1,5 a 100 por ciento en peso de unidades de acrilato de alquilo con  $C_1-C_{13}$  en que dicho grupo alquilo tiene de 1 a 18 átomos de carbono, de 0 a 98,5 por ciento en peso de unidades de por lo menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y copolimerizable con aquél y de 0 a 10 por ciento en peso de un monómero copolimerizable reticulante polifuncional, teniendo dicha primera
10. etapa una temperatura de transición al vítreo que no sobrepasa los 60°C; y de 99 a 70 por ciento en peso de (B) una etapa final relativamente dura y substancialmente termoplástica que contiene unidades de por lo menos un monómero polimerizable monoetilénicamente insaturado, teniendo la etapa
15. final sola una temperatura de transición al vítreo mayor que la de la primera etapa y de por lo menos 26°C. Preferentemente, la primera etapa tiene una temperatura de transición al vítreo que no sobrepasa los 25°C y la etapa final
20. tiene una temperatura de transición al vítreo de por lo menos 60°C. Preferentemente, el polímero producido secuencialmente es un polímero en dos etapas que comprende de 5 a 25

y, más preferentemente, de 5 a 20, por ciento en peso de (A) y de 95 a 75 y, más preferentemente, de 95 a 80, por ciento en peso de (B). - - - - -

- La primera etapa puede polimerizarse a partir de
5. una mezcla monomérica de 1,5 a 100 ó, preferentemente, de 25 a 95 por ciento en peso de un acrilato de alquilo con  $C_1$  a  $C_{18}$ , preferentemente acrilato de alquilo con  $C_1$  a  $C_8$ , en que el grupo alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de los acrilatos de alquilo adecuados incluyen
10. acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. El acrilato de etilo y el acrilato de butilo son los preferidos. La mezcla monomérica que se polimeriza para formar la primera etapa puede contener también de 0 a 98,5 por ciento en peso o, preferentemente, de 5 a 75 por ciento
15. en peso de por lo menos un monómero copolimerizable diferente, monoetilénicamente insaturado, esto es por lo menos un monómero que no sea acrilato de alquilo que es monoetilénicamente insaturado y que es copolimerizable con el acrilato
20. de alquilo y cualquier otro monómero monoetilénicamente insaturado utilizado en la formación de la primera etapa. - -

- La expresión "monómero monoetilénicamente insaturado" comprende una clase bien conocida y exactamente definida de monómeros tal como lo evidencia el uso de esta expresión o de expresiones muy similares en las siguientes pa
25. tentes: Balmer et al., U.S. 7.224.996; Van Hook, U.S. 3.284.399; Cenci et al., U.S. 3.284.545; Himei, U.S. 3.288.886; Hall et al., U.S. 3.424.823; Cenci et al., U.S.

- 3.485.775; Hurwitz et al., U.S. 3.536.788; y patente británica 963.295. Son particularmente adecuados para el uso como monómero monoetilénicamente insaturado los acrilatos de alquilo en los cuales el grupo alquilo no contiene más de dieciocho átomos de carbono, preferentemente no más de ocho átomos de carbono; los metacrilatos de alquilo en los cuales la porción alquilo no contiene más de dieciocho átomos de carbono, y preferentemente no más de ocho átomos de carbono; el acrilonitrilo; el metacrilonitrilo; el ácido acrílico; el ácido metacrílico; el estireno; y los estirenos sustituidos particularmente estirenos sustituidos con alquilo en los cuales el grupo alquilo no contiene más de catorce átomos de carbono. Son típicos de los monómeros adecuados el acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de ciclomexilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, o-cloroestireno y alfa-metilestireno. El estireno y el metacrilato de metilo son los monómeros preferidos. - - - - -
5.                    La primera etapa está preferentemente no reticulada lo que significa que preferentemente no se añade monómero polietilénicamente insaturado a la mezcla monomérica de la que se forma la primera etapa. Sin embargo, siempre que la primera etapa esté reticulada, se polimeriza preferentemente a partir de una mezcla monomérica que contiene de 0,2 a 6,0 por ciento en peso de monómero reticulante. Los monómeros reticulantes adecuados pueden contener dos o más gru-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- pos reticulantes reactivos o funcionales. Los monómeros que tienen la capacidad de reticular uniformemente la primera etapa son los que pueden incorporarse en la reacción de polimerización uniforme e independientemente del grado de acabado de la reacción; en otras palabras, su régimen de consumo es esencialmente el mismo que el del monómero principal, tal como el acrilato de alquilo. Se prefiere utilizar como monómero reticulante un diacrilato de alquilenglicol tal como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y diacrilato de propilenglicol. Pueden también utilizarse otros monómeros reticulantes tales como los dimetacrilatos correspondientes a los diacrilatos anteriores, divinilbenceno, adipato de divinilo o ftalato de dialilo. - - - - -
15. No existen limitaciones en la combinación de monómeros mencionada anteriormente, utilizada para formar la primera etapa, excepto que forman un polímero caracterizado por una temperatura de transición al vítreo de 60°C o menos, preferentemente de 25°C o menos. Las temperaturas de transición al vítreo y su determinación son bien conocidas para los entendidos en la materia como se demuestra en Polymer Handbook, Brandrup et al., Interscience Publishers, Div. de J. Wiley and Sons, Inc. (1966), p III-61 a III-63; High Polymers, vol. VI; Monomeric Acrylic Esters, Riddle, Reinhold Publishing Corporation (1954), pp 53 a 64; y T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., vol. 1, No. 3, P 123, (1956). - - - - -

La etapa final de los polímeros modificadores uti

lizados según esta invención es una etapa relativamente dura y substancialmente termoplástica polimerizada en presencia de la primera etapa a partir de una mezcla monomérica de por lo menos un monómero polimerizable monoetilénicamente insaturado para formar una etapa polimérica en contacto íntimo con el producto polimérico de la primera etapa. La polimerización de la etapa final forma un polímero en contacto íntimo con el producto polimérico de la etapa anterior. - -

Los monómeros utilizados para formar la etapa final pueden incluir o comprender cualesquiera monómeros citados anteriormente como adecuados para la formación de la primera etapa, en tanto el monómero o la mezcla de monómeros se elijan de tal forma que si el monómero o monómeros de la etapa final se polimerizan en ausencia de la etapa o etapas anteriores, se formaría un producto que tuviera una temperatura de transición al vítreo mayor que la de la primera etapa. La etapa final tendrá una temperatura de transición al vítreo mayor de 25°C y preferentemente mayor de 50°C. Los monómeros preferidos son metacrilato de metilo, estireno o alfa-metilestireno, acrilonitrilo y una combinación de acrilato de etilo y metacrilato de metilo y una combinación de estireno y acrilonitrilo. - - - - -

Los polímeros modificadores preferidos tienen una primera etapa no reticulada que comprende de 1,5 a 100 ó, más preferentemente, de 25 a 95 por ciento en peso de unidades de acrilato de alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y de 0 a 98,5 ó de 5 a 75 por ciento en peso de unidades de estireno y/o meta-

- acrilato de metilo y una etapa final, substancialmente termo  
plástica, que comprende de 1,5 a 100 ó, más preferentemen-  
to, de 40 a 95 por ciento en peso de unidades de metacri-  
to de metilo y de 0 a 98,5 ó, más preferentemente de 5 a 60  
5. por ciento en peso de unidades procedentes de un monómero  
monosilénicamente insaturado distinto del metacrilato de  
metilo pero copolimerizable con él, tal como estireno o  
acrilato de etilo. Otra composición preferida tiene una eta-  
pa final rívida que comprende de 90 a 70 por ciento en peso  
10. de unidades de estireno y de 10 a 30 por ciento en peso de  
unidades de acrilonitrilo. - - - - -

- Los modificadores poliméricos utilizados según la  
invención pueden ser compatibles o incompatibles (en el sen-  
tido con que estas expresiones se utilizan en la técnica de  
15. los modificadores de PVC). Los modificadores poliméricos  
pueden también tener una o más etapas que comprendan unida-  
des monoméricas elegidas de tal forma y en tales proporci-  
ones que el índice de refracción de la etapa o etapas resul-  
tantes se adapte al índice de refracción de la resina de  
20. PVC originando así una composición clara o límpida. - - - -

- Los polímeros modificadores utilizados según la  
invención pueden prepararse por disolución, suspensión o  
emulsión o por cualquier otro proceso adecuado de polimeri-  
zación utilizando una técnica en varias etapas o secuencial.  
25. Los monómeros de la etapa inicial, junto con los iniciado-  
res de polimerización, jabón o emulsionantes, modificadores  
de polimerización y agentes de transferencia de cadena y si-

- milares pueden recibir la forma de una mezcla inicial de emulsión de polimerización y polimerizarse, por ejemplo por calentamiento y mezclado de la emulsión, de una forma bien conocida y totalmente convencional, hasta que los monómeros estén substancialmente agotados y se forma un polímero en gérmenes. Se añaden entonces, sucesivamente, monómeros de cada etapa subsiguiente con otros materiales apropiados, por ejemplo iniciadores suplementarios, jabón, modificadores y similares, de modo que la deseada polimerización de cada
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Etapa tenga lugar secuencialmente hasta el agotamiento substancial de los monómeros. En cada etapa subsiguiente las cantidades del iniciador y del jabón, si los hay, se mantienen a un nivel tal que la polimerización tenga lugar en o cerca de la superficie de las partículas existentes y que no se formen en la emulsión un número substancial de nuevas partículas o gérmenes. Las etapas pueden variar de dureza desde un germen de primera etapa de elastómero relativamente blando hasta la etapa final rígida y termoplástica. Tanto el elastómero como el termoplástico rígido pueden contener agentes de transferencia de cadena, en una o ambas etapas y, si se desea, la etapa termoplástica rígida puede contener monómeros reticulantes polifuncionales. Sin embargo, en la realización preferida de la invención, la primera etapa "blanda" está no reticulada. - - - - -
- El peso molecular de las etapas respectivas y del coadyuvante de tratamiento resultante puede variar dentro de una amplia gama. Sin embargo, puede ser deseable controlar el peso molecular de una etapa particular de un coadyu-

vante particular de tratamiento de forma que, por ejemplo, la primera etapa relativamente blanda sea de un peso molecular relativamente bajo, por ejemplo inferior a 450.000 ó, preferentemente, de 10.000 a 50.000. - - - - -

5. Cuando se desea el control del peso molecular, se conocen numerosas técnicas para lograrlo y no existen condiciones críticas para los fines de esta invención al utilizar cualquier técnica particular. Sin embargo, cuando es deseable controlar el peso molecular, un método preferido es el uso de un agente de transferencia de cadena tal como un alquilmcaptano en la mezcla de polimerización de la primera etapa. Los agentes adecuados de transferencia de cadena en esta invención incluyen los alquilmcaptanos con  $C_4$  a  $C_{12}$  y más altos, particularmente n-dodecilmcaptano. Otras técnicas para el control del peso molecular de la primera etapa incluyen el uso de peróxido, operaciones a alta temperatura o el uso de compuestos alilo. - - - - -
- 10.
- 15.

- Las reacciones de polimerización pueden iniciarse por medio de sistemas iniciadores térmicos o de tipo redox. Los ejemplos de iniciadores térmicos incluyen los peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzilo, peróxidos de benzilo substituidos, peróxidos de acetilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de di-t-butilo, perésteres, tales como peroxi-pivalato de t-butilo, iniciadores del tipo azo tales como azo-bis-isobutironitrilo, persulfatos, tales como persulfato sódico, potásico o amónico, y peroxifosfatos, tales como peroxifosfato sódico, potá
- 20.
- 25.

sico o amónico. Los iniciadores redox son en general una combinación de un hidroperóxido, tal como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de di-isopropilbenceno con un agente reductor, tal como bisulfito, metabisulfito o hidrosulfito sódico, potásico o amónico, bióxido de azufre, hidracina, sales ferrosas, ácido ascórbico y sulfoxilato de formaldehído sódico que son bien conocidos en la técnica. - - - - -

Los ejemplos de emulsionantes o jabones adecuados para los procesos de polimerización de la presente invención incluyen sales de metal alcalino y sales amónicas de sulfonatos, sulfatos y polietersulfatos de alquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, ácidos grasos etoxilados, ésteres, alcoholes, aminas, amidas, alquilfenoles, ácidos organofosfóricos complejos y sus sales de metal alcalino y amonio. - -

Los polímeros de haluro de vinilo utilizados según la presente invención son los polímeros y copolímeros de haluros de vinilo, preferentemente cloruros, ampliamente utilizados en la producción de artículos de plástico. Estos polímeros pueden denominarse poli(haluros de vinilo) o polímeros de cloruro de vinilo (PVC) y para la mayor parte de los usos deben modificarse, mezclarse o copolimerizarse con otros materiales para proporcionar las composiciones tratables y útiles. Para los fines de esta memoria, las expresiones "poli(haluro de vinilo)" o "polímero de haluro de vinilo" o "resina PVC" incluirán todas las composiciones que son polímeros que contienen más del 50 por ciento en peso

- de unidades de haluro de vinilo. Las composiciones incluyen, sin estar limitadas a los mismos: poli(cloruro de vinilo)  $[\text{PVC}]$ , copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros; por ejemplo, incluyen alcenoatos de vinilo tales como acetato de vinilo, haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos tales como ácido acrílico, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo; hidrocarburos no saturados tales como etileno, propileno e isobutileno, compuestos alilo tales como acetato de alilo; para mayor flexibilidad los polímeros de haluro de vinilo se mezclan frecuentemente con plastificantes tales como ftalato de dioctilo y poli(adipato de propileno) y otros modificadores tales como polietileno clorado; polímeros de metacrilato/butadieno/estireno; polímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno; polímeros de etileno/acetato de vinilo; frecuentemente se incluyen muchos otros materiales. Para las aplicaciones generales los polímeros de haluro de vinilo y, particularmente, de cloruro de vinilo con valores K Píkentscher del orden de 40 a 95 y, preferentemente de unos 50 a 75, son los utilizados preferentemente. El valor K de Píkentscher se determina por medio de la fórmula

$$\frac{\text{Log}[\eta]_{\text{rel}}}{C} = \frac{75 \times 10^{-6} K^2}{1 + 1,5 \times 10^{-3} KC} + 10^{-3} K$$

en la cual C es la concentración de 0,5 g/100 ml de polímero en disolvente, - - - - -

- $[\eta]_{\text{rel}}$  es la viscosidad relativa en ciclohexano a 25°C, y - - - - -

K es el valor de Fikentscher. - - - - -

5. Cuando se utilizan copolímeros de cloruro de vinilo en la práctica de la invención, es usualmente preferible utilizar un polímero que contenga de 0 a 15 por ciento en peso de unidades monoméricas distintas de las unidades de haluro de vinilo. Los comonómeros preferidos son alcancatos de vinilo, tales como acetato de vinilo, y etileno y propileno. El copolímero más preferible contiene hasta 10 por ciento en peso del comonómero, siendo el resto cloruro de vinilo. Estos copolímeros de cloruro de vinilo y otro monómero, mencionados anteriormente, son frecuentemente más blandos que los homopolímeros de cloruro de vinilo. - - - - -

15. Los polímeros de haluro de vinilo más preferidos que son modificados más eficazmente por los polímeros secuenciales utilizados según la invención son los homopolímeros de cloruro de vinilo y los copolímeros de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo, etileno o propileno. Como se ha señalado anteriormente, los polímeros modificadores utilizados según la invención son particularmente útiles con polímeros de haluro de vinilo de peso molecular relativamente inferior. Por esta razón, los polímeros de haluro de vinilo en los que los polímeros modificadores pueden tener mayor interés tienen un valor K de Fikentscher del orden de 50 a 60. - - - - -

25. Los anteriores copolímeros varían por lo que se refiere a características físicas tales como viscosidad y

Peso molecular. Los copolímeros son en general de pesos moleculares ligeramente inferiores que los homopolímeros de PVC. Además, los valores de viscosidad son frecuentemente ligeramente inferiores, aunque en general de dentro de la gama anterior. Sin embargo, estas diferencias no son importantes en el contexto de esta invención que no se refiere a los polímeros de haluro de vinilo en sí mismos. Sin embargo, los polímeros de haluro de vinilo, como es obvio, deben ser adecuados para el uso deseado cuando están modificados y físicamente deben ser de un tipo al que puedan añadirse los presentes modificadores. - - - - -

Las mezclas del polímero modificador secuencial y del polímero de haluro de vinilo pueden lograrse por cualquier técnica conveniente. Pueden lograrse mezclas totalmente satisfactorias en una laminadora de rodillos con condiciones habituales y convenientes de trabajo, tales como unos 350°F (aprox., 177°C) en unos 5 minutos o menos. Las técnicas de mezclado en seco, por ejemplo con un dispositivo mezclador mecánico, pueden también emplearse. Las mezclas en polvo pueden, si se desea, tratarse en equipo comercial de extrusión a condiciones que varían con el peso molecular del polímero de haluro de vinilo utilizado y con el equipo empleado para este fin. Las composiciones resultantes pueden contener de 70 a 99 por ciento en peso del polímero de haluro de vinilo y de unos 1 a unos 30 por ciento en peso del polímero modificador multietapa. Preferentemente, las composiciones contienen de 1,5 a 10 por ciento en peso del modificador con 98,5 a 90 por ciento en peso de PVC y más

Preferentemente comprenden de 2 a menos del 5 por ciento en peso de modificador con de 98 a más del 95 por ciento en peso de resina de PVC. - - - - -

- Pueden incorporarse frecuentemente en las mezclas
5. ciertos lubricantes, estabilizantes y similares. Los estabilizantes sirven para impedir la descomposición del haluro de polivinilo y son de varios tipos diferentes. Dos variedades distintas estabilizan contra la degradación térmica y la degradación oxidante estimulada por la luz ultravioleta,
10. la decoloración y similares. - - - - -

- Otros aditivos bien conocidos para las composiciones preparadas según la invención pueden incluir, por ejemplo, colorantes, incluyendo tintes orgánicos, tales como rojo de antraquinona, pigmentos orgánicos y lacas tales como azul de ftalocianina, y pigmentos inorgánicos tales como
15. bióxido de titanio y sulfuro de cadmio; cargas y extensores en partículas tales como negro de carbono, sílice amorfo, amianto, fibras de vidrio y carbonato magnésico; plastificantes tales como ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo,
20. ftalato de butilbencilo y aceites hidrocarburo; y modificadores de la resistencia al impacto tales como los típicos modificadores de metacrilato/butadieno/estireno. - - -

- Las inclusiones de los aditivos pueden realizarse en cualquier etapa de la preparación según las técnicas aceptadas y bien conocidas para los normalmente entendidos en
25. la materia, en las proporciones que se emplean comunmente.-

Se describirán ahora realizaciones preferidas de la invención, sólo a título de ilustración, en los siguientes Ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique específicamente de otra forma y en los cuales se utilizan las siguientes abreviaturas: acrilonitrilo (AN), acrilato de butilo (BA), acrilato de estilo (EA), metacrilato de metilo (MMA) y estireno (S); / se utiliza para dividir monómeros de la misma etapa y // separa las etapas diferentes de los polímeros producidos secuencialmente. - - - - -

Ejemplo 1

El siguiente proceso ilustra un procedimiento para preparar los polímeros compuestos acrílicos multietapa utilizados según la presente invención. El primer polímero ilustrado, designado con (A), tiene una primera etapa de acrilato de butilo/estireno/acrilato de estilo/metacrilato de metilo (38,4/57,6/0,4/3,6) (Tg o "temperatura de transición al vítreo" de 18°C) y una segunda etapa de metacrilato de metilo/estireno (54/46) (Tg 104°C) siendo la relación de la primera etapa a la segunda etapa de 1/9. - - - - -

Se mezclan, bajo nitrógeno y con agitación, dos partes de ácido acético (disolución acuosa al 5%) y 881 partes de agua destilada. La temperatura se ajusta a 40°C y se añaden 82 partes de una mezcla monomérica. La mezcla monomérica contiene 5 partes de ácido acético (disolución acuosa al 5%), 6,5 partes de laurilsulfato sódico, 170 partes de

- agua destilada, 15 partes de n-dodecilmercaptano, 192 partes de acrilato de n-butilo, 288 partes de estireno, 2 partes de acrilato de etilo, 18 partes de metacrilato de metilo y 5 partes de hidropéroxido de cumeno. Se añade una disolución (26 partes) de 1 parte de formaldehído-sulfoxilato sódico en 25 partes de agua y se reduce el barrido con nitrógeno. En un período de 1,5 horas se añaden otras 618 partes de la anterior mezcla monomérica. Después de acabada la reacción, el producto se filtra y la emulsión se evapora en un horno al vacío durante 2 a 3 días a 60°C para dar un material semisólido;  $[\eta]$  acetona = 0,13. - - - - -
- 5.
- 10.

- Se mezclan bajo barrido de nitrógeno agua destilada, 897 partes, y 287 partes de una emulsión del polímero preparado anteriormente (90 partes de sólidos). La temperatura se ajusta a 44-45°C y se añade una disolución (0,81 partes) de 5 partes de formaldehído-sulfoxilato sódico en 5 partes de agua. Se añade entonces una mezcla monomérica (1076,18 partes) a la mezcla de reacción, en un período de una hora. La mezcla monomérica contiene 105 partes de una disolución acuosa al 10% de laurilsulfato sódico, 160 partes de agua destilada, 437 partes de metacrilato de metilo, 373 partes de estireno y 1,18 partes de hidropéroxido de cumeno. El producto resultante se enfría y se filtra a través de tela. Se evapora una alícuota de la emulsión en un horno al vacío durante 2 a 3 días a 60°C, para proporcionar un sólido de  $[\eta]$  metiletilcetona (MEK) = 0,98. El resto de la emulsión se seca por atomización. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

- El polímero B se prepara de forma similar al polímero A anterior excepto que la relación de la Etapa I a la Etapa II es 1/3. El polímero C se prepara de una forma similar al A excepto que la composición de la Etapa II es metacrilato de metilo/acrilato de etilo = 9/1. Se preparan polímeros D, E y F como C excepto que las relaciones de la Etapa I a la Etapa II son 1/3, 1/1 y 3/2, respectivamente. - -
- 5.

Ejemplo 2

- Los modificadores acrílicos A a F, preparados en el Ejemplo 1, se mezclaron todos en seco para dar la siguiente formulación: - - - - -
- 10.

90 partes de PVC de peso molecular medio a alto  
10 partes de coadyuvante de tratamiento como se indica

15. 1 parte de estabilizante térmico de estado  
0,5 partes de ácido esteárico - - - - -

- Las mezclas se laminan todas durante 7 minutos a 350°F (aprox., 177°C) y se prensan a 350°F (aprox., 177°C) en láminas de un espesor de 100 milésimas de pulgada (aprox., 2,5 mm) para el ensayo físico. El tratamiento de laminación se valora cualitativamente, en función de la capacidad de laminación ("rolling bank") (RB), la termoplasticidad (TH), la resistencia en caliente (MS) y el desprendimiento de los rolillos (Rel), como malo (P), regular (R), bueno (G) y excelente (E). Los ensayos físicos típicos incluyen la resis-
- 20.
- 25.

- tencia Izod al impacto, ASTM-D 256-56-A (IZOD), la claridad o transparencia medida por la transmitancia porcentual total de luz blanca (porcentaje WL) y la turbidez porcentual medida por la diferencia entre la transmitancia total de la luz a través de la lámina menos la transmitancia de la luz paralela partido por la transmitancia total de la luz, la estabilidad térmica estática en un horno a 350°F (aprox., 177°C) según se mide por horas respecto a color o por horas respecto a carbonización, la resistencia al emblanquecido por pliegue (CWR) según se mide en una escala numérica cualitativa en la cual 0 es ausencia de emblanquecido por pliegue y 10 es poca resistencia y otras propiedades físicas. Las hojas laminadas pero no prensadas se cortan a trozos y se someten a la determinación de la viscosidad en fusión (4) según se mide en póises y el hinchamiento en matriz en un reómetro Sieglaff-McKelvey a 400°F (aprox., 204°C) a un régimen de cizalladura de  $10^3$  segundos<sup>-1</sup>. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La dispersabilidad del modificador acrílico en la resina de PVC se determina en una composición similar que contiene un copolímero de propileno/cloruro de vinilo de bajo peso molecular. La dispersabilidad se valora en una escala numérica cualitativa de 0 a 10, en la que 0 es excelente y 10 es mala. - - - - -
- 20.

- Los detalles adicionales de las formulaciones típicas, de las técnicas de tratamiento y de los procesos de ensayo los proporciona el boletín técnico de Rohm and Haas Company "Testing and Evaluation of Paraplex and Monoplex
- 25.

Plasticizers", No. NR-80, Junio 1968, editado y obtenible en el Departamento de Resinas de Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pensilvania 19195. - - - - -

5. Las propiedades típicas obtenidas con los modificadores acrílicos preparados en el Ejemplo 1 y las composiciones de moldeo que contienen estos modificadores las proporciona la Tabla 1. Los resultados indicados en esta Tabla demuestran que la mejora de las características de tratamiento de las composiciones de PVC disminuye substancialmente a medida que la proporción de etapa blanda del polímero producido secuencialmente aumenta por encima de 30 por ciento. - - - - -
- 10.

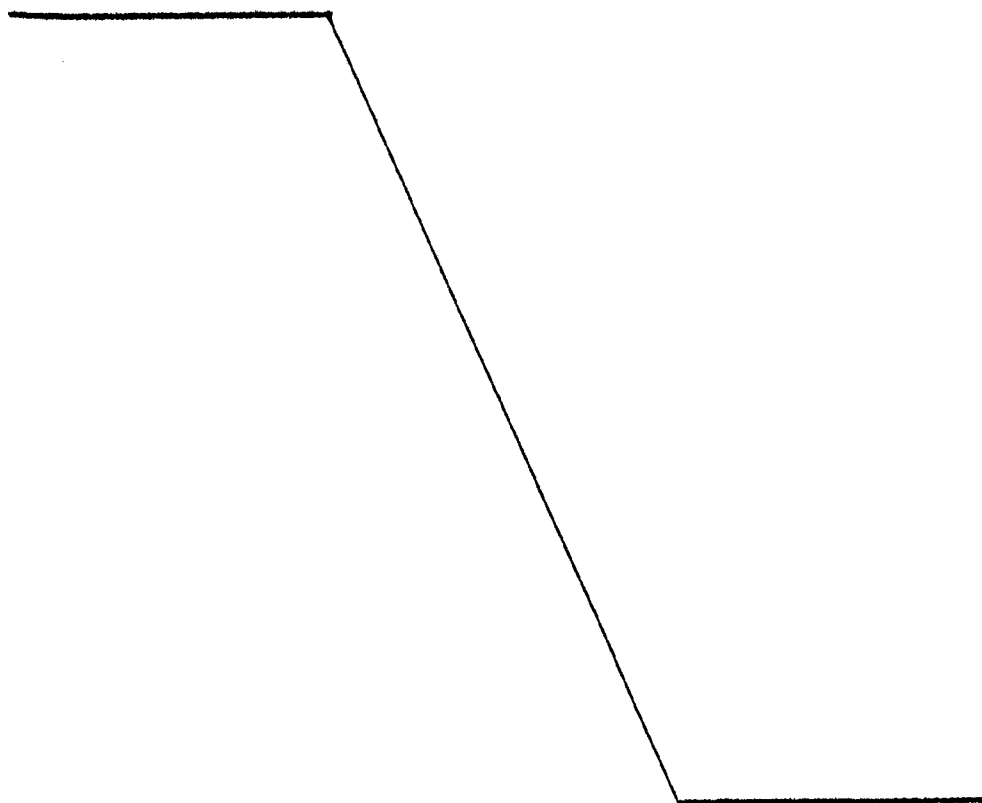


TABLA 1

Tratamiento (350°F - 1770°C)

Muestra	Dispersabilidad	Capacidad de laminación	Termoplas- ticidad	Resistencia en caliente	Desprendimiento	Claridad	
						% WL	% Turbidez
A	3	G-	G+	E-	G	86,5	5,6
B	1	G-	E-	G-	G	87,3	4,9
C	7	G-	E-	E-	G	84,5	7,1
D	2	G-	E-	G	G	84,7	5,5
E	0-1	F	G-	F+	G	-	-
F	0-1	F	F+	F	G	-	-

Termoestabilidad dinámica 395°F (1960°C)

Muestra	Reología		Termoestabilidad dinámica 395°F (1960°C)		Impacto Izod	$M_v \times 10^{-5}$	Etapa I	Etapa II
	Poises	% Hinchamiento	Min. para pefarse	Min. para carbonizarse				
A	7293	9	8	33	0,46	0,19	7,5	
B	5834	7	39	44	1,04	0,19	11,0	
C	9116	31	17	35	0,54	0,19	9,6	
D	7475	19	23	40	0,51	0,19	6,9	
E	--	--	--	--	--	0,19	10,0	
F	--	--	--	--	--	0,19	15,0	

Ejemplo 3

Las composiciones indicadas en la Tabla 2 se pre-  
paran según el proceso del Ejemplo 1 y se incorporan en  
PVC según el Ejemplo 2. La Tabla 2 presenta las caracterís-  
ticas de tratamiento de laminación, dispersión y otras de  
5. las composiciones resultantes. - - - - -

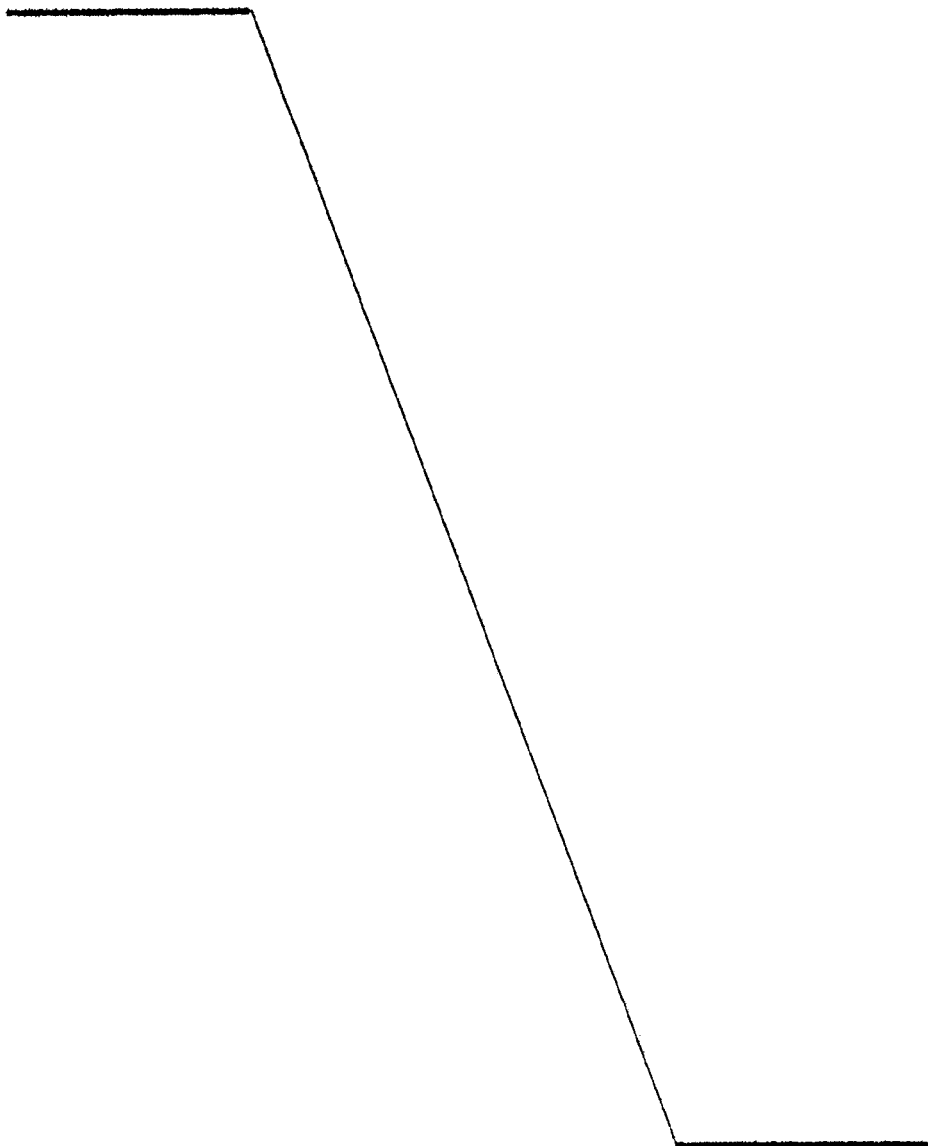


TABLA 2

Composición	Dispersa- bilidad	Tratamiento de laminación, 350°F (aprox., 177°C)				Claridad		
		Tiempo Fluid. (min)	Capacidad de laminación	Resistencia en caliente	Termoplas- ticidad	Despreñi- miento	% Transmisión de la luz blanca	% Turbidez
Primera eta pa //MMA/EA 10//81/9	7	1/2	G-	E-	E-	G	84,5	7,1
Primera eta pa //MMA/EA 25//67,5/7,5	2	1/2	G-	G	E-	G	84,7	5,5
EA//MMA/S 10/48,6/41,4	4-5	1/2	G	G	E	E-	83,5	5,9
EA//MMA/S 25//40,5/34,5	2-3	1/2	G	G	F	G	81,4	7,9

\* La primera etapa es BA/S/MMA/EA con 23/34,6/2,2/0,2 partes en peso

Ejemplo 4

A un reactor adecuado, provisto de agitador, purga con nitrógeno, condensador de reflujo y medidor para el calentamiento y la refrigeración externos, se le añadieron

5. 230 partes de agua desionizada, 0,1 partes de carbonato sódico, 0,8 partes de emulsionante a base de laurilsulfato sódico, 19,4 partes de acrilato de etilo, 29 partes de metacrilato de metilo y 0,17 partes de t-dodecilmercaptano. La mezcla se calienta con agitación a 65°C, se detiene el calentamiento,

10. se inicia una lenta purga con nitrógeno y se añade una disolución acuosa de persulfato sódico (0,02 partes). La temperatura asciende a 80°C; 10 minutos después de alcanzada la temperatura punta, la temperatura se reajusta a 80°C por calentamiento externo. Se añade una disolución

15. de persulfato sódico (0,003 partes) a lo que sigue una alimentación gradual de 145 partes de metacrilato de metilo durante un período de 3 horas, mientras se mantiene la temperatura a 80°C. La reacción se mantiene a 80°C durante otra hora después de acabada la adición de monómeros. Después de

20. enfriamiento, el modificador se aísla mediante secado por atomización. - - - - -

Ejemplo 5

A un reactor similar al utilizado en el Ejemplo 4 se le añaden 50 partes de agua desionizada, 0,06 partes

25. de cloruro sódico y 0,02 partes de ácido acético. La mezcla se agita bajo nitrógeno durante 1 hora y luego se añade una

mezcla preemulsionada de 6 partes de agua, 11 partes de metacrilato de metilo, 7 partes de acrilato de etilo, 2 partes de metacrilato de butilo, 0,003 partes de t-dodecilmercaptano y 0,4 partes de una disolución al 45% de emulsionante a base de disulfonato de difeniléter alquilizado. La mezcla se enfría a 30°C y se añaden 0,03 partes de sulfoxilato de formaldehído sódico y 0,03 partes de persulfato sódico. Se deja que la polimerización prosiga durante 90 minutos y la temperatura se reajusta a 35°. - - - - -

5. Se añade una segunda mezcla de emulsionante y número de 18 partes de agua, 53 partes de metacrilato de metilo, 4 partes de acrilato de etilo, 4 partes de metacrilato de butilo, 0,01 partes de t-dodecilmercaptano y 1,3 partes de disolución emulsionante, manteniéndose la temperatura a 35°. Se añaden sulfoxilato de formaldehído sódico

(0,003 partes) y persulfato sódico (0,003 partes). Se deja que la polimerización prosiga durante 1 hora después de alcanzada la temperatura punta. Después de enfriar y de filtrar, el polímero se aísla mediante secado por atomización.

25. Ejemplo 6

Los modificadores de los Ejemplos 4 y 5 se mezclan en forma de polvo con resina de PVC y lubricantes y modificadores de impacto comerciales en las siguientes formulaciones: - - - - -

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
25. Homopolímero de PVC (K-61)	100	100	100

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	8	8	
	—	—	8
	5	—	5
5.	2	2	2
	—	5	—
	1,5	1,5	1,5
	0,5	0,5	0,5
	0,5	0,5	0,5
10.	1,5	1,5	1,5
	5,0	5,0	5,0
	0,75	0,75	0,75

- 
- 15.
- 1 Acryloid KM-323B; Rohm and Haas Company
  - 2 Acryloid K-175; Rohm and Haas Company
  - 3 Acryloid KM-611; Rohm and Haas Company
  - 4 Paraplex G-62; Rohm and Haas Company
  - 5 Advastab EM-181; Cincinatti Milacron Chemicals
  - 6 Celogen AZ-130; Uniroyal, Inc.

20. Cuando se trata para constituir perfiles de espuma rígida en equipo comercial y a velocidades comerciales se obtienen moldados de superficies satinadas lisas y densidades de 0,58 g/cm<sup>3</sup>. En comparación con perfiles similares preparados a partir de un compuesto comercial de espuma, estas formulaciones son superiores en cuanto a comportamiento de tratamiento (mejor resistencia en caliente, ausencia de irregularidades) y proporcionan moldados más resistentes,

25.

según se juzga por medio de los datos de impacto Gardner. -

Ejemplo 7

5. En un reactor similar al utilizado en los Ejemplos 4 y 5 se introducen 360 partes de agua, 2,3 partes de laurilsulfato sódico, 0,4 partes de carbonato sódico, 6,8 partes de persulfato potásico y 64 partes de acrilato de etilo. La mezcla se calienta a 60°; tendrá lugar una polimerización exotérmica. Después de 10 minutos de alcanzada la temperatura punta, se inicia una adición gradual de una emulsión de 10. 327 partes de metacrilato de metilo y 64 partes de acrilato de etilo en 100 partes de agua que contiene 1,2 partes de laurilsulfato sódico y 0,2 partes de carbonato sódico. La adición se realiza en un período de 2 horas, manteniéndose la temperatura a 85°C. Después de mantener durante otra hora a 85°C, la dispersión se enfría y se filtra y el polímero se aisla mediante secado por atomización. - - - - - 15.

Ejemplo 8

Se prepararon espumas de plastisol plastificadas a partir de las siguientes mezclas: - - - - -

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
20. PVC de tipo dispersión	100	100	95	90
Aceite de soja epoxidado	56	56	56	56
Plastificante de poliéster de peso molecular medio <sup>1</sup>	35	35	35	35
Agente espumante <sup>2</sup>	5	10	5	5

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Estabilizador a base de plomo <sup>3</sup>	5	5	5	5
Modificador del Ejemplo 7	0	0	5	10

5. <sup>1</sup> Paraplex G-54; Kohn and Haas Company  
<sup>2</sup> Nitrosan; Du Pont Company  
<sup>3</sup> Dyphos; NL Industries

Se introducen 90 gramos de cada muestra en un molde de 20,32 x 20,32 x 0,635 cm y se calientan 10 minutos a 350°F (aprox., 177°C). - - - - -

10. Las densidades y el aspecto de las espumas resultantes dan los valores siguientes: - - - - -

- A: densidad 0,48 g/cc; células medias, algunas rajadas
- B: densidad 0,34 g/cc; células gruesas e irregulares
- C: densidad 0,40 g/cc; células medias uniformes
- D: densidad 0,37 g/cc; células medias uniformes

15. El coadyuvante acrílico de tratamiento produjo una estructura celular más uniforme y una menor densidad que cuando se omitía. Cuando se utilizó agente espumante adicional para hacer bajar la densidad, se perjudicó la calidad de la estructura celular. - - - - -

20. N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España,

sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para preparar composiciones modificadas de haluro de polivinilo, que comprenden de 70 a
5. 99 por ciento en peso de un polímero, que comprende más del 50 por ciento en peso de unidades de haluro de vinilo, y de 1,0 a 30 por ciento en peso de un polímero heterogéneo producido secuencialmente, que comprende de 1 a 30 por ciento en peso de (A) una primera etapa relativamente blanda que
10. contiene de 1,5 a 100 por ciento en peso de unidades de acrilato de alquilo con  $C_1-C_{18}$ , teniendo dicho grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, de 0 a 98,5 por ciento en peso de unidades de por lo menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y copolimerizable con aquél y de 0 a 10 por
15. ciento en peso de un monómero copolimerizable reticulante polifuncional, teniendo dicha primera etapa una temperatura de transición al vítreo no superior a 60°C, y de 99 a 70 por ciento en peso de (B) una etapa final, relativamente dura y substancialmente termoplástica que contiene unidades
20. de por lo menos un monómero polimerizable monoetilénicamente insaturado, teniendo la etapa final sola una temperatura de transición al vítreo superior que la de la primera etapa y de por lo menos 25°C, caracterizado porque comprende mezclar íntimamente un polímero apropiado de haluro de vinilo
25. y un polímero heterogéneo apropiado producido secuencialmente. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa tiene una temperatura de transición al vítreo que no sobrepasa los 25°C y la etapa final tiene una temperatura de transición al vítreo de por lo menos 60°C. - - - - -

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polímero producido secuencialmente es un polímero en dos etapas y comprende de 5 a 25 por ciento en peso de la primera etapa y de 95 a 75 por ciento en peso de la etapa final. - - - - -

10.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero producido secuencialmente es un polímero en dos etapas y comprende de 5 a 20 por ciento en peso de la primera etapa y de 95 a 80 por ciento en peso de la etapa final. - - - - -

15.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera etapa contiene de 25 a 95 por ciento en peso de unidades de acrilato de etilo y/o de acrilato de butilo como unidades de acrilato de alquilo. - - - - -

20.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho otro monómero monostilénicamente insaturado y copolimerizable de la primera etapa es estireno y/o metacrilato de metilo. - - -

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

25.

dicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa final comprende de 1,5 a 100 por ciento en peso de unidades de metacrilato de metilo y de 0 a 98,5 por ciento en peso de unidades de estireno y/o de acrilato de etilo. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa final comprende de 40 a 95 por ciento en peso de unidades de metacrilato de metilo y de 5 a 60 por ciento en peso de unidades de estireno y/o acrilato de etilo. - - - - -

10. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la etapa final comprende de 90 a 70 por ciento en peso de unidades de estireno y de 10 a 30 por ciento en peso de unidades de acrilonitrilo. - - - - -

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de haluro de vinilo es un polímero que contiene más del 50 por ciento en peso de unidades de cloruro de vinilo y tiene un valor K de Fikentscher de 50 a 60. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de haluro de vinilo es un homopolímero de cloruro de vinilo o un copolímero de cloruro de vinilo con acetato de vinilo, estileno y/o propileno. - - - - -

25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

- racterizado porque el polímero producido secuencialmente lo es por un proceso que incluye las etapas de (a) formar el polímero de la primera etapa por polimerización de una carga monomérica apropiada y, opcionalmente, (b) añadir al polímero de la primera etapa una carga monomérica apropiada y polimerizarla para formar un polímero de etapa intermedia, y (c) añadir al producto polimérico de (a) o, cuando es el caso, de (b) una carga monomérica apropiada y polimerizarla para formar el polímero de la etapa final. - - - - -
- 5.

10. 13.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES MODIFICADAS DE HAIERO DE POLIVINILO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y cinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 30 OCT. 1974

F.A. M. CURELL SURRO

